

METHOD FOR MANUFACTURING OXYGEN SENSOR

Publication number: JP10232218 (A)

Publication date: 1998-09-02

Inventor(s): KIKUCHI TOMOSHI

Applicant(s): TOYOTA MOTOR CORP

Classification:

- international: G01N27/41; G01N27/41; (IPC1-7): G01N27/41

- European:

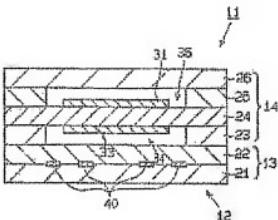
Application number: JP19970036292 19970220

Priority number(s): JP19970036292 19970220

Abstract of JP 10232218 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate a formation of fine holes in a diffusion rate-determining layer in a method for manufacturing an oxygen sensor provided with the diffusion rate-determining layer.

SOLUTION: An element 12 of an oxygen sensor 11 comprises a heater 13 articulating a heat generating body 40; a detection part 14 containing a solid electrolytic plate 24 having a first electrode 31 and a second electrode 33; and a diffusion rate-determining plate 26. Yttria is added to zirconia powders of 15μm or less, and ion exchange water, methylcellulose and glycerine are added thereto. A filament composed of polyvinylbutyral resins is added to this mixture, and this is mixed by a mixer to form a material of green sheets to be the diffusion rate-determining plate 26. This filament is eliminated at the time of degreasing and sintering, so that fine holes having a specific diameter are formed inside the diffusion rate-determining plate 26.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-232218

(43)公開日 平成10年(1998)9月2日

(51)Int.Cl.*

G 0 1 N 27/41

識別記号

F I

G 0 1 N 27/46

3 2 5 L

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-36292

(22)出願日 平成9年(1997)2月20日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 菊池 智志

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

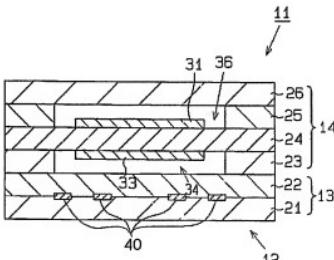
(74)代理人 弁理士 恩田 博宣

(54)【発明の名称】 酸素センサの製造方法

(57)【要約】

【課題】拡散律速層を備えた酸素センサの製造方法において、同拡散律速層の細孔の形成を容易なものとする。

【解決手段】酸素センサ1の電子12は、発熱体40を内蔵するヒータ13と、第1電極31及び第2電極33とを有する固体電解質板24を含む検出部14と、拡散律速板26とを備える。平均粒径0.1μm以下のジルコニア粉末にイットリアを添加し、これにイオン交換水とメチルセルロースとグリセリンとを加える。この混合物に対して、ポリビニルピラール樹脂からなるフィラメントを添加し、これを混合機により混合して拡散律速板26となるグリーンシートの素材を形成する。このフィラメントを脱脂・焼成時において消失させることにより、拡散律速板26の内部に所定の径を有した細孔を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素濃度測定用の素子と、当該素子の一部を覆い、気体を拡散律速させるための細孔を有した拡散律速層とを備えた酸素センサの製造方法であつて、前記拡散律速層となるグリーンシートの素材に対して糸状体を添加する工程と、

前記糸状体が気化する温度よりも高温に前記グリーンシートを加熱する工程とを含むことを特徴とする酸素センサの製造方法。

【請求項2】 前記グリーンシートを加熱する工程において、前記グリーンシートの乾燥若しくは焼成を行うことを特徴とする請求項1記載の酸素センサの製造方法。

【請求項3】 前記糸状体の形成材料として前記素材に対し難溶性の材料を用いるようにしたことを特徴とする請求項1又は2記載の酸素センサの製造方法。

【請求項4】 前記グリーンシートの素材として水溶性の素材を用いるとともに、前記難溶性の材料として難水性有機材料を用いるようにしたことを特徴とする請求項3記載の酸素センサの製造方法。

【請求項5】 前記糸状体として、複数の異なる径を有した糸状体を用いるようにしたことを特徴とする請求項1乃至4記載の酸素センサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、例えば内燃機関の空燃比制御に用いられる酸素センサの製造方法に係り、詳しくは、測定対象となる気体を拡散律速するための拡散律速層を有した酸素センサを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 酸素センサは、例えば、内燃機関の空燃比をフィードバック制御する際に用いられている。また近年では、燃費向上を図るためにリーンバーン方式を探用する内燃機関があり、同機関においてはリーン空燃比を測定可能な酸素センサが必要とされている。

【0003】 この種の酸素センサは、シリコニア等の固体電解質材料よりなる基板と、基板の上面に設けられた白金電極と、基板上に設けられ、複数の細孔を有した拡散律速層とを備えている。

【0004】 このような酸素センサにあっては、一方の電極が配された基板面上に拡散律速層の細孔を通過した気体（例えば、機関排気ガス）が接触するとともに、各電極間に所定電圧が印加されることにより、両電極間には気体の酸素濃度に応じた限界電流が流れれる。従つて、この限界電流の大きさから気体の酸素濃度を知ることができる。

【0005】 ところで、酸素センサは、従来より例えば以下のようにして製造されている。まず、所定の粒径を有したセラミック粒体をペイントによって結合させることにより、センサ素子用のグリーンシート及び拡散律速

層のグリーンシートを形成する。そして、この各グリーンシートを積層して圧着し、両シートを一体に形成する。その後、この一体化されたグリーンシートを所定の温度で脱脂・焼成することによって酸素センサが製造される。

【0006】 ここで、脱脂・焼成時にペイントが消失し、各セラミック粒体の間の隙間が互いに連通されることにより、拡散律速層には気体を拡散律速させるための細孔が複数形成される（例えば、特開平1-272955号公報に記載された「空燃比センサ及びその製造方法」参照）。

【0007】

【発明の解決しようとする課題】 拡散律速層の細孔径の大きさは、限界電流値の大きさ、換言すればセンサ特性に対して大きな影響を及ぼすため、上記酸素センサの製造方法にあっては、拡散律速層に所定の径を有した細孔を形成することが、センサ特性を安定させる上で重要なことである。

【0008】 しかしながら、前述した酸素センサの製造方法にあっては、細孔を焼成によって生じるセラミック粒体間の隙間にによって形成するようになっているため、所定の細孔径を得るために、セラミック粒体の粒径や焼成温度等を厳密に管理することが必要となっていた。また、これら製造時条件を厳密に管理した場合でも、細孔の形成は確率的な要素に大きく支配されることから、その径を所定値に設定することが極めて困難であった。

【0009】 本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、拡散律速層を備えた酸素センサの製造方法において、同拡散律速層に所定の径を有した細孔を容易に形成することをその目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するためには、請求項1記載した発明は、酸素濃度測定用の素子と、当該素子の一部を覆い、気体を拡散律速させるための細孔を有した拡散律速層とを備えた酸素センサの製造方法であつて、拡散律速層となるグリーンシートの素材に対して糸状体を添加する工程と、糸状体が気化する温度よりも高温にグリーンシートを加熱する工程とを含むことをその趣旨とするものである。

【0011】 上記製造方法では、拡散律速層の細孔となる部分が糸状体によってグリーンシートの内部に確保される。そして、グリーンシートが加熱され糸状体が消失することにより、糸状体によって占められていた空間により拡散律速層の細孔が形成される。

【0012】 上記目的を達成するために、請求項2記載の発明では、請求項1に記載した酸素センサの製造方法において、グリーンシートの乾燥若しくは焼成を行うことをその趣旨とするものである。

【0013】 上記製造方法では、請求項1に記載した発

明の作用に加えて、糸状体の消失とグリーンシートの乾燥若しくは焼成が同時に行われる。上記目的を達成するために、請求項3記載した発明は、請求項1又は2に記載した酸素センサの製造方法において、糸状体の形成材料として素材に対し難溶性の材料を用いるようにしたことをその趣旨とするものである。

【0014】また、上記目的を達成するために、請求項4記載した発明は、請求項3に記載した酸素センサの製造方法において、グリーンシートの素材として水溶性の素材を用いるとともに、糸状体を形成する難溶性の材料として酸水性有機材料を用いるようにしたことをその趣旨とするものである。

【0015】上記請求項3又は4に記載した製造方法では、請求項1又は2に記載した発明の作用に加えて、糸状体がグリーンシート中に溶出してしまうこととなるため、同グリーンシートの内部には拡散律速層の細孔となる部分が確実に確保される。

【0016】上記目的を達成するために、請求項5に記載した発明は、請求項1乃至4に記載した酸素センサの製造方法において、糸状体として、複数の異なる径を有した糸状体を用いるようにしたことをその趣旨とするものである。

【0017】上記製造方法によれば、請求項1乃至4に記載した発明の作用に加えて、拡散律速層に各糸状体の径に応じた径分布を有する細孔が形成される。

【0018】 【発明の実施の形態】

【第1の実施形態】本発明をエンジンの空燃比制御に用いられる酸素センサの製造方法として具体化した実施形態について図1～5を参照して説明する。

【0019】図1は、酸素センサ11におけるセンサ素子12の先端部を示し、図2は図1の2～2'断面を示している。酸素センサ11は、このセンサ素子12と、同センサ素子12の外周を覆う有孔カバー(図示略)とを備えている。センサ素子12及びカバーはいずれも酸素センサ11のハウジング(図示略)に固定されており、同ハウジングがエンジンの排気管(図示略)に固定されることにより、酸素センサ11は、センサ素子12及びカバーの先端部が同管の内部に突出するようにして取り付けられる。

【0020】センサ素子12は積層構造をなし、酸素イオン導電性ジルコニア(ZrO_2)とイットリア(Y_2O_3)とからなる複数の板材21～26を積層した後、これらを焼成することにより形成されている。センサ素子12はヒータ13と、このヒータ13上に設けられた換出部14と、同換出部14上に設けられた拡散律速板26とにより構成されている。

【0021】図3は、センサ素子12を各板材21～26に分解して示している。同図に示すように、ヒータ13は一対のヒータ用板21、22と、各板21、22間に

設けられた発熱体40とを備えている。発熱体40の上下にはアルミニウムからなる絶縁層(A12O3)(図示略)が形成されており、発熱体40と各ヒータ用板21、22とは電気的に絶縁された状態になっている。発熱体40はエンジンの電子制御装置に設けられた駆動回路(いずれも図示略)に接続されている。

【0022】こうしたヒータ13においては、電子制御装置により発熱体40が通電制御されて発熱することにより、センサ素子12の先端部部分が所定の活性化温度以上に加熱されるようになっている。

【0023】換出部14は固体電解質板24と、同板24の上下に積層された導入室形成板25及び排出室形成板23を備えている。固体電解質板24の上面には第1電極31及びリード32と、第2電極33(図2において示す)及びリード(図示略)とが設けられている。この第1電極31及び第2電極33は各リード32を介して電子制御装置の駆動回路(いずれも図示略)に電気的に接続されている。

【0024】排出室形成板23は全体がコ字形状を呈しており、同板23の内面側、ヒータ用板22の上面、及び固体電解質板24の下面によって区画された空間によって排出室34(図2参照)が区画形成されている。この排出室34は大気に開放されており、後述する導入室36から固体電解質板24の内部を通して導入された酸素がこの排出室34から大気に放出されるようになっている。

【0025】これに対して、導入室形成板25の先端側(図3の左側)には、第1電極31と対応する位置に矩形孔35が形成されている。そして、導入室形成板25の上面には矩形孔35を開槽するようにして拡散律速板26が積層されている。この拡散律速板26の下面、矩形孔35の内周面、及び固体電解質板24の上面によって区画された空間により導入室36(図2参照)が区画形成されている。この拡散律速板26には所定の径を有する細孔(図示略)が複数形で形成されており、導入室36内にはこれら細孔を通じて排気管を流れる排気ガスが拡散律速された状態で導入されるようになっている。

【0026】こうした酸素センサ11にあっては、電子制御装置により第1電極31と第2電極33との間に所定の電圧が印加されると、固体電解質板24の内部で酸素イオンの移動が生じることにより各電極31、33間に電流が流れようになる。この際、導入室36内に導入される酸素分子が細孔によって拡散律速されることにより、各電極31、33間に流れる電流は排気ガスの酸素濃度に応じた一定値(限界電流値)をとるようになる。従って、電子制御装置はこの限界電流値の大きさに基づいてエンジンの空燃比を算出することができる。

【0027】次に、図4を併せて参照して、こうした酸素センサ11の製造方法をその製造工程に従って説明する。

〔1〕平均粒径0.1μmの酸素イオン導電性ジルコニア(ZrO₂)粉末にイットリア(Y₂O₃)8重量%を添加し、これに溶媒(イオン交換水)とバインダー(メチルセルロース)と可塑性向上材(グリセリン)とを加えたものを、混合機により混合する。この混合物は、検出部14及びヒータ13となるグリーンシートを形成するための素材となる。

〔0028〕同様に、拡散律速板26となるグリーンシートを形成するための素材を形成する。この場合、平均粒径0.1μm以下の酸素イオン導電性ジルコニア(ZrO₂)粉末にイットリア(Y₂O₃)8重量%を添加し、これに溶媒(イオン交換水)とバインダー(メチルセルロース)と可塑性向上材(グリセリン)とを加える。更に、この混合物に対し、疎水性有機材料としてのポリビニルブチラール(Polyvinyl Butyral Resins:PVB)樹脂により形成されたフィラメントを添加し、これを混合機により混合する。

〔0029〕ここで、ジルコニア粉末の平均粒径を0.1μm以下としたのは、後述するように、グリーンシートにおいてフィラメントが存在しない部分を焼成時ににおいて緻密に、換言すれば、細孔が形成されないよう焼結させるためである。

〔0030〕また、フィラメントは拡散律速板26に所定の径を有した細孔を形成するために添加されるものである。このフィラメントは、その長さ方向に略一定の径を有している。拡散律速板26が所定の拡散律速作用を奏するためには、同板26に600～1000μmの径を有した細孔が所定の数だけ形成されていることが望ましい。そこで、本実施形態では、フィラメントの径Dfを次式(1)に基づいて設定するようにしている。

〔0031〕

〔数1〕

$$Df = Dt/\alpha \quad \cdots (1)$$

上式(1)において、「Dt」は拡散律速板26に形成すべき細孔の直径(本実施形態では「800Å」)である。また、「α」は拡散律速板26となるグリーンシートの焼成時における収縮率であり、本実施形態では後述するように、「0.8」である。従って、本実施形態におけるフィラメントの径Dfは「1000Å」として設定されている。

〔0032〕また、フィラメントの添加量は次式(2)を参照して設定されている。

〔0033〕

〔数2〕

$$I = \frac{e^{cv}}{K} \quad \cdots (2)$$

上式(2)において、「I」は所定の酸素濃度に対する目標限界電流値の大きさであり、「C」、「K」はセン

サ電子の形状に依存するパラメータである。また、「V」は拡散律速板26となるグリーンシートの気孔量である。ここで、気孔量Vはグリーンシートにおける単位質量当たりの体積として定義される。本実施形態では、この気孔量Vを適宜選択することにより、所望の目標限界電流値Iの大きさが得られるようしている。

〔0034〕また、フィラメントの長さは、細孔の形成を確実に行うために、拡散律速板26となるグリーンシートの厚さよりも長いことが望ましい。そこで、本実施形態では、このフィラメントの長さを上記グリーンシートの厚さの1.5倍に設定している。

〔0035〕上記のようにして得られた、検出部14、ヒータ13のグリーンシートを形成するための素材と、拡散律速板26のグリーンシートを形成するための素材とをそれぞれ混練機により混練結合する。

〔0036〕〔2〕これら各混練物を成形機により押出し成形し、その成形物を乾燥機によって乾燥することにより、検出部14及びヒータ13となるグリーンシートと、拡散律速板26となるグリーンシートとを形成する。尚、上記組成で成形される各グリーンシートは、1400°Cで1時間焼成した際における収縮率が「0.8」である。

〔0037〕〔3〕各グリーンシートを打抜き機により前記各板21～26の形状に合わせて打抜き成形する。

〔4〕固体電解質板24となるグリーンシートの上面に白金ペーストを所定形状に印刷して第1電極31とリード32を形成する。また、同シートの下面にも同様に白金ペーストを印刷することにより第2電極33及びリード32を形成する。各電極31、33及び各リード32を印刷した後、このグリーンシートを乾燥させる。

〔0038〕〔5〕一方のヒータ用板21となるグリーンシートの表面に、前述した絶縁層用のアルミニナペーストを印刷した後、その表面に白金ペーストを所定形状に印刷することにより発熱体40を形成する。更に、その発熱体40を覆うようにして同じく絶縁層用のアルミニナペーストを印刷する。その後、このグリーンシートを乾燥させる。

〔0039〕〔6〕各板21～26となるグリーンシートの貼着面に水を塗布する。

〔7〕各ヒータ用板21、22、排出室形成板23、固体電解質板24、導入室形成板25、及び拡散律速板26となる各グリーンシートを順に積層する。そして、積層状態の各グリーンシートを加圧してそれらを互いに接着する。

〔0040〕〔8〕積層状態にある各板21～26のグリーンシートに対して、図4(a)、(b)に示す温度推移パターンにより脱脂及び焼成を行う。図5(a)は脱脂工程における拡散律速板26用のグリーンシートを、図5(b)は脱脂工程後における同シートの断面をそれぞれ示す断面図である。尚、図5(a)では、グリ

ーンシート内に存在するフィラメントの代表的な2つの形態（部分P1、P2）を示している（説明の便宜上、フィラメントの太さを実際よりも拡大して示している）。

【0041】脱脂工程前においては、図5（a）の各部分P1、P2に示すように、グリーンシートの内部にフィラメントが同シートを上下に貫通した状態で存在している。そして、脱脂工程において各グリーンシートが最高450℃まで温度上昇することにより、拡散律速板26となるグリーンシート内に含まれるフィラメントは気化してその大部分が消失する。その結果、図5（b）に示すように、拡散律速板26となるグリーンシートの内部には、その上下に貫通する細孔が複数（同図では2つのみ示す）形成される。

【0042】この脱脂工程において消失しきれなかったフィラメントが板に存在しても、次の焼成工程において、各グリーンシートが最高1400℃まで温度上昇することにより、拡散律速板26内のフィラメントはその全てが気化して消失する。また、拡散律速板26のグリーンシートにおいてフィラメントが存在していない部分は、細孔が形成されることなく緻密な状態で焼結される。

【0043】以上の工程【1】～【8】により酸素センサ11が製造される。このように、本実施形態に係る酸素センサ11の製造方法では、所定径を有したPVB樹脂からなるフィラメントを拡散律速板26となるグリーンシートの素材に所定量だけ添加するとともに、脱脂及び焼成工程において、このフィラメントを気化させることにより、拡散律速板26における細孔を拡散律速板26に形成するようしている。

【0044】従って、従来のように、所定の径を有した細孔を形成するために拡散律速板26を形成するジルコニア粉末の粒径を厳密に管理する必要がない。即ち、このジルコニア粉末に関しては、粒体間の隙間により細孔が形成されないようその粒径を十分小さく設定する点のみ留意すればよいからである。また、焼成工程における温度管理の点においても、細孔の形成に関しては、フィラメントが気化して消失する温度以上であり、且つ、グリーンシートにおいてフィラメントが存在しない部分が緻密に焼結される温度とすればよく、厳密な温度管理が不要である。

【0045】その結果、本実施形態によれば、フィラメントの径を適宜設定することにより、拡散律速板26に拡散律速板26に好適な径を有した細孔を容易に形成することができる。このため、酸素センサ11における製造コストの低減を図ることができる。

【0046】更に、本実施形態では、従来と異なり細孔の形成が確率的な要素に支配されることが少ないため、拡散律速板26に形成される細孔の径の分布幅が極めて小さい。従って、本実施形態によれば、各センサの限界

電流の値を安定させて、センサ特性のバラツキを減少させることができ、この点で製造歩留まりを向上させることができる。

【0047】また、本実施形態ではフィラメントの長さを拡散律速板26となるグリーンシートの厚さの1.5倍に設定しているため、図5（a）に示す部分P1のように、同シートを上下面に貫通するようにフィラメントが位置する確率が高い。

【0048】板に、フィラメントの長さがグリーンシートの厚さより短い場合であっても、一部分が重ね合った複数のフィラメント（同図の部分P2参照）により細孔が形成される。

【0049】しかしながら、この場合には、所定数の細孔を拡散律速板26に形成するためにフィラメントの添加量を増加させる必要がある。このようにフィラメントの添加量を増加させた場合でも大きな問題は生じないが、フィラメントの添加量が極端に多くなった場合には、拡散律速板26の密度が減少してその剛性が低下したり、或いは、同板26に密着する導入室形成部25との熱膨張差が増大して素子割れ等の発生が懸念される。

【0050】この点、本実施形態によれば、より確実に細孔を形成することができるため、上記の場合と比較してフィラメントの添加量を少なくすることができます、拡散律速板26における剛性低下や素子割れ等を未然に防止することができる。

【0051】更に、本実施形態では、長さ方向において略一定の径を有したフィラメントを用いるようにしているため、拡散律速板26に形成される細孔の径も同板26の内部において略一定になっている。

【0052】従来のように、ジルコニア粉末の各粒体間の隙間により細孔を形成した場合には、この細孔の径が拡散律速板26内の位置によって異なるものとなる。従って、細孔径は拡散律速板26の内部における平均的な径となるため、その大きさを任意に制御することは実質的に不可能である。

【0053】これに対して、本実施形態によれば、フィラメントの径及び焼成時におけるグリーンシートの収縮率によって細孔の径を略一義的に決定することができるため、細孔径を容易に制御することができる。

【0054】【第2の実施形態】次に、本発明を具体化した第2の実施形態について説明する。本実施形態では、異なる複数の径を有したフィラメントを用いるようとしている点が上記第1の実施形態と異なる。即ち、本実施形態では、三種類の径（例えば、7.00/0.8[A]、8.00/0.8[A]、及び9.00/0.8[A]）を有したフィラメントを拡散律速板26となるグリーンシートの素材に添加するようとしている。

【0055】図6に示す実線は、本実施形態において、拡散律速板26に形成される細孔の分布量を示している。同図に示すように、拡散律速板26にはフィラメン

トの径に応じた三種類の径を有した細孔が所定の分布量を有して形成されている。

【0056】本実施形態では、複数の異なる径を有したフィラメントを用いることによって、以下に説明するように、センサ特性のバラツキを更に抑えることができる。即ち、仮に、細孔径の分布におけるピーク値が予想とは異なるものとなった場合を想定する。

【0057】ここで、本実施形態と異なり、單一の径を有したフィラメントを用いて細孔を形成した場合には、図7に実線で示すような正規の分布状態から、二点鎖線で示すようにそのピーク値がずれる。この場合、フィラメントを用いて形成された細孔の径分布はその分布幅が狭く、急峻なピーク値を有しているため、そのピーク値が変化することによって径の分布状態が大きく変化する。従って、限界電流値の大きさ、換言すれば、センサ特性が比較的大きく変動する傾向がある。

【0058】この点、本実施形態では、複数の異なる径を有したフィラメントを用いて細孔を形成するようにしていることから、図6に示すように、細孔の分布幅が拡大されている。このため、本実施形態によれば、図6に示す二点鎖線のように細孔径の分布状態が同図の実線で示す正規の状態から変化した場合でも、その変化によるセンサ特性のバラツキを少なくして、その影響を受け難くすることができる。

【0059】更に、本実施形態のように、細孔を形成する際ににおいて径の異なる複数のフィラメントを用いた場合、各フィラメントの添加量を以下のように適宜調節することにより酸素センサの温度依存性を低減させることができる。

【0060】一般に、拡散律速板26内における排気（酸素）の拡散は、細孔の径に応じて2つの形態に大別される。即ち、細孔径が比較的大きい場合には酸素の拡散状態は分子拡散となり、同径が比較的小さい場合には細孔（クッセッセン）拡散となる。そして、酸素センサの温度依存性はこの拡散形態に応じて変化するものであり、次式（3）のように表すことができる。

【0061】

【数3】

$$I \propto T^{\beta} \quad \cdots(3)$$

ここで、「I」は限界電流値の大きさであり、「T」は素子温度である。また、「 β 」は拡散律速板26内の酸素の拡散形態に依存する係数であり、-0.5～0.75の範囲で変化する。例えば、細孔径が大きく、分子拡散の傾向が強い場合には、この係数 β が大きくなり（例えば、0 < β < 0.75）、逆に、細孔径が小さく、細孔拡散の傾向が弱い場合には係数 β は小さくなる（例えば、-0.5 < β < 0）。

【0062】従って、拡散律速板26に例えれば三種類の径を有した細孔が形成されている場合、限界電流値Iの

大きさは次式（4）のように表すことができる。

【0063】

【数4】

$$I \propto K1 \cdot T^{\alpha_1} + K2 \cdot T^{\alpha_2} + K3 \cdot T^{\alpha_3} \quad \cdots(4)$$

ここで、「K1」、「K2」、「K3」は各細孔径の分布量に応じて変化する係数である。従って、上式（4）からわかるように、細孔径の分布量を適宜調節して、上記係数K1～K3をそれぞれ変更することにより、酸素センサの温度依存性を減少させることができある。

【0064】この点、本実施形態によれば、三種類のフィラメントの径と、それぞれの添加量を変更するだけで、容易に、且つ、確実に細孔径とその分布量を変更することができる。その結果、酸素センサの温度依存性を減少させて、その検出精度を向上させることができる。

【0065】上記各実施形態は、以下に示す他の実施形態のようして実施することができる。これら他の実施形態よりも上記各実施形態と略同等の作用効果を奏すことができる。

【0066】・上記第2の実施形態では、三種類の径を有するフィラメントを用いるようにしたが、二種類の径や、四種類以上の径を有したフィラメントを用いるようにもよい。

【0067】・上記各実施形態では、フィラメントを疎水性有機材料であるPVB樹脂により形成するようにしたが、同フィラメントの形成材料としては、この他に、例えば、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂等を選択することができる。

【0068】・上記各実施形態では、積層構造のセンサ素子12を備えた酸素センサの製造方法について示した。これに対して、センサ素子は、例えば試験管形状をなすものであってもよい。

【0069】・上記各実施形態では、エンジンに設けられる酸素センサ11の製造方法について説明したが、同センサ11はエンジン用に限定されず、各種燃焼装置に用いられるものであってもよい。

【0070】上記各実施形態から把握できる技術的思想について以下にその効果とともに記載する。

(イ) 請求項1に記載した酸素センサの製造方法において、前記条件として前記拡散律速層となるグリーンシートの厚さよりも長いものを用いるようにしたことを特徴とする。

【0071】上記製造方法によれば、グリーンシートの内部において、同シートを貫通する糸状体の総量が増加するため、拡散律速層に対してより確実に細孔を形成することができる。

【0072】(ロ) 請求項1に記載した酸素センサの製造方法において、前記条件として、次式に示される直徑Dを有したものを用いるようにしたことを特徴とする。

$600 \leq \alpha \leq 1000 / \alpha$ (α : グリーンシートの収縮率)

上記製造方法によれば、好適な拡散律速作用を奏する拡散律速層を有した酸素センサを得ることができる。

【0073】

【発明の効果】請求項1に記載した発明では、拡散律速層となるグリーンシートの素材に糸状体を添加した後、そのグリーンシートを加熱することにより糸状体を消失させるようしている。従って、拡散律速層の細孔となる部分が糸状体によりグリーンシートの内部に確保されるとともに、その糸状体によって占められていた空間により拡散律速層の細孔が形成される。その結果、本発明によれば、糸状体の径を適宜設定することにより、拡散律速層に所望の径を有した細孔を容易に形成することができる。

【0074】請求項2に記載した発明では、グリーンシートを加熱する工程において、糸状体を消失させるとともに、同シートの乾燥着しくは焼成も同時にに行なうようにしている。従って、製造工程の簡素化を図ることができる。

【0075】請求項3に記載した発明では、糸状体の形成材料としてグリーンシートの素材に対して難溶性の材料を用いるようしている。また、請求項4に記載した発明では、前記グリーンシートの素材として水溶性の素材を用いとともに、糸状体を形成する難溶性の材料として耐水性有機材料を用いるようしている。

【0076】従って、上記請求項3又は4に記載した発

明では、糸状体がグリーンシート中に溶出してしまふことがなくなるため、同グリーンシートの内部には拡散律速層の細孔となる部分が確実に確保される。その結果、上記各発明によれば、細孔径のバラツキを抑えて、拡散律速層に所望の径を有した細孔を確実に形成することができる。

【0077】請求項5に記載した発明では、糸状体として、複数の異なる径を有した糸状体を用いるようしている。従って、拡散律速層に各糸状体の径に応じた径分布を有する細孔が形成される。その結果、所望の径分布を有した拡散律速層を得ることができ、酸素センサのセンサ特性を容易に調整することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施形態における酸素センサのセンサ素子構造を示す斜視図。

【図2】図1の2-2線断面図。

【図3】センサ素子を分解して示す斜視図。

【図4】脱脂及び焼成時における温度推移パターンを示すグラフ。

【図5】センサ素子の拡散律速板を示す断面図。

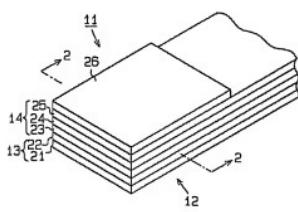
【図6】第2の実施形態における拡散律速板に形成された細孔の径とその分布量を示すグラフ。

【図7】比較例における拡散律速板に形成された細孔の径とその分布量を示すグラフ。

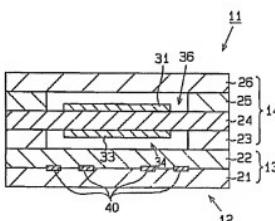
【符号の説明】

1 1…酸素センサ、1 4…検出部、2 6…拡散律速板。

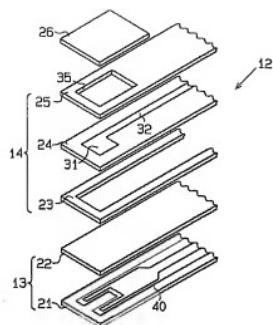
【図1】



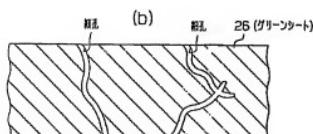
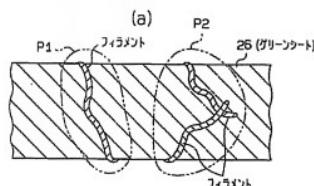
【図2】



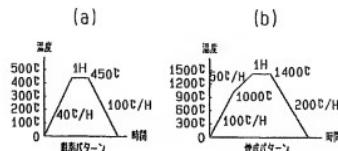
【図3】



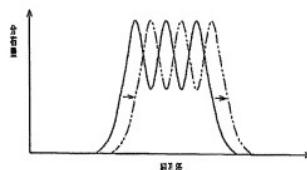
【図5】



【図4】



【図6】



【図7】

